

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-313948

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02			B 0 1 J 35/02	J
				E
21/06			21/06	M
31/06			31/06	M
C 0 9 D 5/00	P S D		C 0 9 D 5/00	P S D
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)				

(21) 出願番号	特願平8-133613	(71) 出願人	000229597 日本パーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月28日	(72) 発明者	森 和彦 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
		(72) 発明者	中村 充 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
		(72) 発明者	本田 匠 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 光触媒表面を有する樹脂または樹脂被覆材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 樹脂表面上に形成された光触媒性酸化チタン層を有し、樹脂の劣化の少ない光触媒性材料の提供。

【解決手段】 樹脂からなる表面を有する材料の清浄表面に、シランカップリング剤と、平均粒径が120nm未満の、シリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア又はイットリアの粒子とを含む第1層を形成し、その上に、平均粒子径が20～120nmの結晶質二酸化チタン粒子を含む光触媒性第2層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂材料または、樹脂被膜材料からなる基体、その樹脂表面上に形成され、かつ120nm未満の平均粒子径を有するシリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、およびイットリアから選択された少なくとも1種の酸化物と、シランカップリング剤とを含む第1層、並びに、前記第1層上に形成され、20～120nmの平均粒子径を有する結晶質二酸化チタン粒子を含み、光触媒性を有する第2層を有することを特徴とする、光触媒表面を有する樹脂または樹脂被覆材料。

【請求項2】 樹脂材料または樹脂被覆材料からなる基体の樹脂表面に、120nm未満の平均粒子径を有するシリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、およびイットリアから選択された少なくとも1種の酸化物と、シランカップリング剤とを含む溶液を塗布し、乾燥することにより第1層を形成し、この第1層上に、20～120nmの平均粒子径を有する結晶質二酸化チタン粒子を含む二酸化チタンゾル溶液を塗布し、乾燥することにより光触媒性を有する第2層を形成する、ことを特徴とする光触媒表面を有する樹脂または樹脂被覆材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂材料、樹脂被覆金属材料、および樹脂塗装材料等の樹脂表面に、光触媒性を付与する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】酸化チタンは優れた光触媒性を有し、紫外線の照射下で強い酸化力を発揮することから、これを汚れの付着防止、悪臭成分の分解、水質の浄化、防錆、抗菌、藻類の繁殖防止、および難分解性廃棄物の分解などに利用しようとする試みがなされている。

【0003】酸化チタンを光触媒として使用する場合、その用途に応じて、各種金属材料、ガラスやセラミック材料、樹脂材料や樹脂塗装材料など各種素材表面に酸化チタン光触媒を固定する必要がある。

【0004】このため、酸化チタン皮膜を素材表面に形成することを目的とする各種の酸化チタン塗料およびその製造方法が提案されてきた。

【0005】金属又はガラスの表面に酸化チタン皮膜を形成する方法としては、チタンのアルコキシドを加水分解して塗布し、300～500℃で焼成するゾルーゲル法が最も一般的であり、これに類する技術としては、例えば特開平4-83537号公報にチタンアルコキシドにアミド、又はグリコールを添加した組成物を塗布する方法や、特開平7-100378号公報に開示されているようにチタンアルコキシドにアルコールアミン類を添加した組成物を塗布する方法が知られている。

【0006】しかし、これらの従来方法では、塗膜を300～500℃の温度で焼成しなければ光触媒を付与す

ることができないため、ガラスやセラミックス、耐熱性合金には適用できるが、樹脂材料や樹脂塗装した材料には全く適用することができなかった。

【0007】酸化チタンを被覆する他の方法としては、特開平7-171408号公報に開示されているように、結晶性酸化チタン粒子に、水ガラス、コロイダルシリカ、弗素系樹脂などのバインダーを混和して塗布する方法などが知られている。

【0008】しかし、光触媒性酸化チタンを含む酸化チタン塗料を、一般の炭化水素系樹脂材料や樹脂被覆材料表面に直接塗布する方法では、酸化チタン粒子が母材と直接接するため、光により母材の樹脂自体がしだいに分解し、皮膜の劣化や脱落を生じ、実用に適さないという重要な問題を生じていた。

【0009】一方、皮膜または塗料中の光触媒性酸化チタン含有率を下げれば、母材表面の樹脂の劣化はある程度防止できるが、表面の光触媒性が不十分となるという問題がある。

【0010】樹脂材料や樹脂被覆材料が、軽量でしかも成形加工性および装飾性に優れているという利点があり、多くの潜在的用途を持っているが、それにもかかわらず、これまで光触媒性表面を有する樹脂材料や樹脂被覆材料の実用化が進んでいないのは、このような樹脂材料特有の技術的困難さがあることが原因であった。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の上記問題点を解決するためになされたもので、各種樹脂や金属の樹脂塗装品などの樹脂被覆材料表面に、光の照射や経時によっても母材表面や塗膜の劣化がなく、かつ母材表面の色、つやなどの装飾性を損なうことがなく、しかも透明性に優れた光触媒性被膜を有する樹脂または樹脂被覆材料、およびその製造方法を提供しようとするものである。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の技術的課題を解決するための手段について各種方法について検討した結果、樹脂により形成されている表面に酸化チタン光触媒層を形成した場合、母材表面樹脂の、光による劣化または分解を防止するためには、光触媒層と母材樹脂との間に特定の組成を有する中間層を設け、その上に二酸化チタンゾル層を形成することにより、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0013】本発明に係る光触媒表面を有する樹脂または樹脂被覆材料は樹脂材料または、樹脂被膜材料からなる基体、その樹脂表面上に形成され、かつ120nm未満の平均粒子径を有するシリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、およびイットリアから選択された少なくとも1種の酸化物と、シランカップリング剤とを含む第1層、並びに、前記第1層上に形成され、20～120nmの平均粒子径を有する結晶質二酸化チタン粒子を

含み、光触媒性を有する第2層を有することを特徴とするものである。

【0014】また、本発明の光触媒表面を有する樹脂または樹脂被覆材料の製造方法は、樹脂材料または樹脂被覆材料の表面に120nm未満の平均粒子径を有するシリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、およびイットリウムから選択された少なくとも1種の酸化物と、シランカップリング剤を含む溶液を塗布し、乾燥することにより第1層を形成し、この第1層上に、20～120nmの平均粒子径を有する結晶質二酸化チタン粒子を含む二酸化チタンゾル溶液を塗布し、乾燥することにより光触媒性を有する第2層を形成することを特徴とするものである。

【0015】本発明に用いられる被処理材料は、樹脂材料または樹脂被覆材料であり、その母材、又は基材は樹脂材料であってもよく、或は、金属、ガラス、セラミックス等であってもよく、その種類に格別の制限はないが、それが樹脂材料以外の材料である場合は、その母材又は基材の表面が、被覆、塗装、接合などにより樹脂材料を主体とする層で被覆されていることが必要である。

【0016】また、本発明の方法の被処理材料に用いられる樹脂の種類としては、ABS、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、PBT、PET、ナイロンなどの熱可塑性樹脂並びに、エポキシ、メラミン、フェノール、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート、フランなどの熱硬化性樹脂に適用できる他、ウレタンラバー、ブチルラバー、ニトリルラバーなどのエラストマー・ゴムなどを包含する。被処理材料の表面が上記の樹脂をベースとする塗料で塗装してある場合にも本発明方法を前記と同様に適用可能であるが、PTFEなど弗素系樹脂材料は、それに対し十分な密着性を有する事が困難なため使用は好ましくない。

【0017】被処理材料の表面に本発明の方法を適用して、光触媒性皮膜を形成するに先立って、被処理材料表面に付着した、ゴミ、埃や付着油分を除去して表面を清浄にすることは当然であり、被処理材料が樹脂成形品の場合は、その表面上の離型剤の除去を同時に行うことが好ましい。

【0018】被処理材料表面の清浄化は、界面活性剤を含む水系洗浄剤、準水系洗浄剤、アルコール系洗浄剤、炭化水素系洗浄剤などを適宜使用して行うことが好ましい。被処理材料の種類によっては、洗浄後に必要によりクロム酸等の酸化剤によりエッチング処理を施して、さらに優れた皮膜密着性を得る事も可能である。

【0019】清浄化された被処理材料の表面上に、まず第1層の皮膜が形成される。この第1層の皮膜の形成は、シランカップリング剤と平均粒子径が120nm未満のシリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、およ

びイットリウムから選択された少なくとも1種の酸化物とを含む溶液を清浄された樹脂表面に塗布し、乾燥することによって行われる。

【0020】第1および2工程の各々における塗布工程は、ディップ法で行うことができるが、スプレー法、超音波アトマイズによるミストスプレー法などによっても良い結果を得る事ができる。また、乾燥後にさらに重ね塗りすることにより欠陥の少ない厚膜とすることも可能である。

10 【0021】第1層の皮膜の厚さは、0.1～2μmであることが好ましく、より好ましい膜厚は0.2～1μmである。この膜厚が0.1μm未満では、得られる第1層の樹脂表面に対する十分なバリアー効果が得られず、樹脂表面が光分解するおそれがある。また、それが、2μm以上の膜厚を得るためには数回の塗り重ねを必要とするため作業性が悪く実用的でない。

20 【0022】第1層皮膜形成用溶液に含まれる酸化物は、シリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、およびイットリウムから選択された少なくとも1種であり、これらの2種以上を混合して使用してもかまわない。これらの中でもシリカおよびアルミナが特に好ましい。溶液のpHは3～7であることが最も好ましいが、マグネシアを含む場合、第1層形成用溶液のpHは5～9が好ましい。

30 【0023】また、上記第1層用酸化物は、溶液中で均一に分散し、ゾル状態を形成していることが好ましく、酸化物粒子の平均粒子径は120nm未満であり、好ましい粒子径は5～70nmである。この粒子径が120nmより大きくなると上層の酸化チタンゾル溶液を塗布した場合のバリアー効果が不十分となり、酸化物粒子間の隙間から光触媒酸化チタン粒子が第2層を経由して母材表面に移行し、樹脂と直接接触するため好ましくない。また、本発明方法において示される平均粒子径は、用いられる酸化物粒子が鎖状シリカゾル、棒状結晶アルミナゾルの粒子のように、粒子の長さや幅が大きく異なる場合には、粒子の最小サイズ、すなわち、幅（または短径）をもって平均粒子径とするものである。

40 【0024】第1層形成用溶液中の酸化物粒子の濃度は、これらの酸化物の濃度の合計が2～35重量パーセントであるようにコントロールされることが好ましく、より好ましい濃度は4～20重量パーセントである。この濃度が2重量パーセント未満では、バリアー皮膜として十分な膜厚が得られないことがあり、また、それが、35重量パーセントを超えると、皮膜を乾燥した際に亀裂が入り易いため好ましくない。

50 【0025】また、第1層形成用溶液中には、酸化物粒子の他にシランカップリング剤が含まれることが必要である。本発明で利用できるシランカップリング剤の種類としては、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基などの有機反応基を有するメトキシ

シラン、またはエトキシシランが好ましく、その具体例をあげるならば、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどである。好ましいシランカップリング剤の種類は、母材表面の樹脂の種類によっても異なるが、樹脂がABS、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、不飽和ポリエステルなどの場合、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどを用いることが最も好ましい。また、樹脂がポリ塩化ビニル、ナイロン、アクリル、フuran等の場合には、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランや $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどを用いることが最も好ましい。

【0026】第1層形成用溶液中のシランカップリング剤の好ましい濃度は2~60 g/リットルであり、より好ましい濃度は5~30 g/リットルである。この濃度が2 g/リットル未満の場合には、樹脂と得られる皮膜との密着性、および塗布した場合の濡れ性が十分でなく、60 g/リットルを超えることは不経済で好ましくない。

【0027】この第1層を形成する塗布溶液は、水溶液であることが好ましいが、使用する酸化物原料としてゾル液を使用する場合は、アルコール、ケトン、グリコールなどのように水と混和可能な有機溶媒を、数十パーセント未満の少量で含ませることは、濡れ性向上の面から好ましく、これらの水と混和可能な有機溶媒に分散させた酸化物ゾルも使用することができる。

【0028】また使用される樹脂の種類によって、第1層形成用溶液の濡れ性が不十分となる場合は、それに少量の界面活性剤の添加により問題を解決することができる。

【0029】第1層形成用溶液から形成された塗布液層を乾燥することが必要であるが、その乾燥温度には特に限定はないが、一般に60~110℃であることが好ましく、例えば温風、熱風による方法を選ぶことが好ましい。被処理材料母材又は基体が熱可塑性樹脂である場合、それが変形等を起こさない乾燥温度を選ぶことが必要である。

【0030】第1層塗布液層の乾燥時間に特に限定はないが、第2層を塗布する場合に被処理材料表面の温度が高くなりすぎないようにするため、素材内部まで昇温しないよう180秒以内で乾燥を終了することが作業性の面から好ましく、好ましい乾燥時間は60~180秒である。

【0031】第1層の形成が終了したら、次いでその上に第2層として二酸化チタン光触媒層が形成される。

【0032】本発明において、二酸化チタン光触媒を含む第2層を形成するためには、平均粒子径が20~120 nmの結晶質二酸化チタン粒子を含む二酸化チタンゾル溶液を、第1層表面上に塗布し、乾燥する。第2層の形成に用いられる二酸化チタンは結晶質の粒子を含むことが必要であり、その結晶型は、アナターゼ型であることが最も好ましく、次いでルチル型であることが好ましい。無定型酸化チタンは、それを300℃以上に加熱しなければ殆ど光触媒性を示さないため好ましくない。二酸化チタンの結晶型は、塗布、乾燥後の第2層二酸化チタン皮膜を薄膜X線回折によって定性確認することができる。

【0033】また、第2層形成に用いられる二酸化チタン結晶のサイズは、平均粒子径が20~120 nmの範囲にあることが必要である。このサイズが20 nm未満では光触媒粒子がバリア層(第1層)内部に浸透して、樹脂表面に到達してしまうおそれがあるため好ましくなく、またそれが120 nmを超えると、第1層と第2層との間の密着性が低下するため好ましくない。最も好ましい結晶質二酸化チタンの平均粒子径は30~80 nmである。

【0034】第2層の膜厚には特に限定はないが、好ましくは0.05~2  $\mu$ m、より好ましくは0.1~1  $\mu$ mである。この膜厚が0.05  $\mu$ m未満では、得られる第2層は十分な光触媒効果を示さないことがあり、またそれが、2  $\mu$ m以上の膜厚を得るためには、数回の塗り重ねを必要とすることがあるため作業性が悪く実用的でない。

【0035】第2層の二酸化チタン皮膜層の形成に使用される二酸化チタンゾル溶液は、四塩化チタン、硫酸チタン、オキシ硫酸チタン、オキシ塩化チタン、などのチタン塩水溶液を原料として用い、その水溶液を50℃以上100℃未満の温度で数分~数時間加熱処理したのち、好ましくはさらにアルカリ金属の水酸化物やアンモニアを加えて沈澱を生成させ、液中の二酸化チタン粒子やチタン酸をマイクロフィルターで汙過して洗浄し、汉過捕集された二酸化チタン粒子を水中に再分散して調製する方法により製造可能である。しかし、上記汉過捕集された二酸化チタン粒子は、再分散しにくいという欠点があるため、この場合は分散の際に過酸水素などの過酸化化合物を添加してチタン酸の全部または一部を、ペルオキシチタン酸にすることが好ましい。また、より好ましい方法として、上記と同様にチタン塩水溶液を加熱処理した後、陰イオン交換膜等の半透膜を介して透析する方法、イオン交換膜を介して電気透析する方法、またはイオン交換樹脂で処理する方法などにより夾雑イオンを除去して二酸化チタンゾル溶液を製造することがより好ましい。

【0036】第2層塗布後の乾燥工程は、第1層中のシランカップリング剤と樹脂表面との間の反応をさらに進行させ、密着力をより強固にする効果があり、このために、70～150℃の温度で数分間乾燥処理することが好ましい。好ましい乾燥温度は80～120℃である。乾燥温度が樹脂の耐熱温度を超えることは好ましくなく、最高でも250℃未満とすべきであり、好ましくは150℃以下、より好ましくは120℃以下である。

【0037】

【作用】本発明の光触媒表面を有する樹脂または樹脂被覆材料、およびその製造方法は、樹脂表面上に、良好な密着性、透光性、および光触媒性などの諸性能を供与することができ、また光照射や経時による樹脂表面の劣化や皮膜の剥離などの問題を生ずることがない、又はきわめて少ないものである。

【0038】本発明方法では、二酸化チタン皮膜層の形成工程前に、樹脂表面上に、特殊な塗布溶液によってバリアー層を設ける工程を施すことにより、光触媒活性のすぐれた表面を形成し、さらに、光照射、経時等による樹脂表面の劣化や二酸化チタン皮膜の密着性低下や剥離現象などの劣化を防止することを可能にしたものである。

【0039】この特定粒子径の酸化物コロイド粒子とシランカップリング剤とを含む第1層形成のための塗布溶液中では、シランカップリング剤のメトキシ基やエトキシ基が酸化物粒子表面と結合しており、一方、塗布、乾燥の過程において、シランカップリング剤のビニル基、エポキシ基、メタクリロキシ基、および／又はアミノ基などの官能基が、樹脂表面と反応、結合することにより、樹脂表面と第1層（バリアー層）との間に強固な密着を形成することが可能となる。

【0040】また、本発明の方法により樹脂表面に結合したシランカップリング剤は、樹脂の最表面をSi原子鎖により直接被覆し保護しているため、仮に光触媒粒子が樹脂表面に接触した場合でも樹脂の分解反応を防止する効果を発揮する。またこの樹脂の分解防止効果は、従来方法では、得ることができない優れたバリアー効果を示すものである。

【0041】また、本発明方法ではこの第1層（バリアー層）と第2層（酸化チタン層）との良好な密着性と、第2層のすぐれた光触媒性とを両立するために、第2層に含まれる酸化チタン粒子の粒子径の下限値を20nmとし、また第1層（バリアー層）に含まれる酸化物粒子径の上限値を、第2層中の二酸化チタン粒子径の6倍の120nmに限定している理由は、下記の通りである。すなわち第2層の光触媒酸化チタン粒子が塗布の際に第1層（バリアー層）の酸化物粒子の間を通過して拡散し、樹脂表面に到達しないようにするためである。このためには、第1層形成用塗布溶液中の酸化物の粒子径と、第2層形成用塗布溶液中の二酸化チタンの粒子径との関係

が重要である。特に第1層を構成する酸化物粒子が、球状で六方細密構造を有する場合、その粒子径を第2層に含まれる二酸化チタン粒子径の約6倍未満にコントロールすることにより二酸化チタン粒子が第1層（バリアー層）内へ侵入するのを防止することができる。

【0042】

【実施例】本発明を下記実施例により詳しく説明する。実施例1～15および比較例1～6

実施例1～15および比較例1～6において、下記被処理材料を用い、かつ下記工程により光触媒層が形成され、かつ下記方法により試験評価された。

【0043】被処理材料（基体）

実施例1～15および比較例1～6の各々において、表1に示す各種樹脂板または樹脂塗装金属板（10×10cm）が基体として使用された。

【0044】前処理（表面清浄）

前記基体の表面を、イソプロピルアルコールまたはメチルイソブチルケトンに付着したガーゼにより拭いてこの表面を清浄にした。

【0045】第1層および第2層の形成

表面を清浄にした基体を、第1層形成用塗布溶液に浸漬し、30秒後にゆっくり引き上げ、これを80℃の温風で速やかに乾燥した。これをさらに第2層形成用塗布溶液に浸漬してゆっくり引き上げ、これを80℃の温風で乾燥したのち、乾燥オープン中において、100℃で5分間乾燥した。

【0046】第1層形成用塗布溶液中に含まれる酸化物の合計濃度を3～30重量パーセントにコントロールしシランカップリング剤濃度を、1～3重量パーセントにコントロールした。第1層（バリアー層）の形成に使用した溶液中の酸化物粒子ゾルは、下記に示すように市販品を使用するか、または原料から合成した。

【0047】

（第1層の塗布溶液に使用した酸化物ゾル）

〔シリカ〕

平均粒子径 5nm：日産化学工業（株）製スノーテックスXS

平均粒子径 15nm：同社製スノーテックスO

平均粒子径 45nm：同社製スノーテックスOL

平均粒子径 40nm（短径）：同社製スノーテックスST-UP（鎖状）

平均粒子径 115nm：日本化学工業（株）製シリカドール30G-100

〔アルミナ〕

平均粒子径（幅）15nm：日産化学工業（株）製アルミナゾル-520

平均粒子径（幅）10nm：同社製アルミナゾル-100

〔マグネシア〕

平均粒子径 100nm：塩化マグネシウム溶液に水

酸化ナトリウム溶液を加え、95℃で加熱して生成した沈澱を濾過、水洗、乾燥後600℃で焼成したのちボールミルで粉碎し、水で再分散させた。

〔ジルコニア〕

平均粒子径 62nm：日産化学工業（株）製ジルコニアゾルNZS-30A

平均粒子径 150nm：硫酸ジルコニル水溶液を100℃で加熱し、生成した沈澱を濾過、水洗、乾燥したのち水で再分散させた。

\*〔イットリア〕

平均粒子径 80nm：酸化イットリウムを塩酸に溶解した溶液を95℃で加熱し、生成した沈澱を濾過、水洗、乾燥したのち微量の界面活性剤を加え、水で再分散させた。

【0048】使用された被処理材料（基体）を表1に示す。

【表1】

\*

実施例1～15、比較例1～6に使用した樹脂または樹脂被覆金属板

実施例、比較例No.	試験に使用した被処理材料
実施例1～3および比較例1、2	ポリ塩化ビニル樹脂板
実施例4、5および比較例3	ABS樹脂板
実施例6、7および比較例4	アクリル樹脂塗装ステンレス鋼板
実施例8、9および比較例5	ポリスチレン樹脂板
実施例10および比較例6	エポキシ樹脂塗装亜鉛めっき鋼板
実施例11	ナイロン樹脂板
実施例12	メラミン樹脂塗装アルミニウム板
実施例13	ポリプロピレン樹脂板
実施例14	ウレタン樹脂板
実施例15	不飽和ポリエステル樹脂板

【0049】第1層の形成に使用したシランカップリン ※【表2】

グ剤の種類およびその化学構造を表2に示す。 ※

実施例、比較例に使用したシランカップリング剤の種類

記号	シランカップリング剤の種類	構造式
A	ビニルトリクロルシラン（商標：KA1003、信越化学工業（株）製）	$\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$
B	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商標：KBM403、信越化学工業（株）社製）	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
C	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商標：KBM503、信越化学工業（株）社製）	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
D	N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（商標：KBM603、信越化学工業（株）社製）	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$
E	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（商標KBM903、信越化学工業（株）社製）	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$

【0050】第1層および第2層の形成に使用した溶液★50★の成分および塗膜厚さを表3、および表4に示した。

## 11

【0051】(第2層形成用二酸化チタンゾル)実施例1～11の各々において、第2層を形成するのに使用した二酸化チタンゾルは、四塩化チタン水溶液(20重量%)を水で希釈し、水酸化ナトリウム溶液を添加してpHを1～2に調整し、40～95℃の温度で加熱処理したのち、水冷し、この液を半透膜を介して脱イオン流水で拡散透析し、この際、チタン水溶液のpHおよび加熱処理条件を変化させることによって各種平均粒子径を有する二酸化チタンゾルを調製した。透析後のチタン液について評価試験を行った。

【0052】また、実施例12～15の各々において、第2層を形成するのに使用した二酸化チタンゾルは、実施例1～11と同様に四塩化チタン溶液をpH調整し、加熱処理したのち、さらに水酸化ナトリウム溶液でpHを7とし、生じた沈澱を分別して過酸化水素を添加した水に分散させた液を使用し、評価試験を行った。

【0053】二酸化チタンゾルの結晶性については、二酸化チタン溶液をガラス板に塗布、乾燥し、薄膜X線回折によって結晶性の有無をしらべた。その結果、比較例5で使用した液のみが無定型であり、他のゾル中の二酸化チタンはアナターゼ型の結晶質であることを確認した。

#### 【0054】塗膜性能の評価

前記第1層および第2層の塗布を完了して得られた光触媒性材料から供試片を採取し、この供試片について、塗布直後の塗膜の密着性および透明性、および塗膜の光触媒性、並びに長時間光を照射した後の皮膜および供試材

## 12

料表面の耐劣化性を評価試験した。

#### (1) 塗膜の密着性

供試片の塗膜の密着性は、供試材料の塗膜表面にセロハンテープを貼付け、さらにこれを引き剥がして塗膜剥離の有無をしらべた。

#### (2) 塗膜の透明性

供試片の塗膜の透明性は目視により以下の基準で判定した。

○ : 塗膜に濁りがなく透明で均一なもの

10 △ : 塗膜に濁りがあるもの

× : 塗膜が不透明なもの

#### 【0055】(3) 光触媒性

光触媒性は、25mm×75mmの供試片の表面に試験油としてトリステアリン酸を塗布し、UVランプ(15W)により紫外線を72時間照射し、その前後の塗布油の分解量(g/m<sup>2</sup>)を、紫外線照射前後の重量差から求めた。

#### (4) 耐劣化性

供試片に対し、耐候性試験機(スガ試験機(株)製)を使用して紫外線を200時間照射し、その後の供試片表面にセロハンテープを貼付け、これを引き剥がして塗膜の剥離、脱落の程度により耐劣化性を判定した。

○ : 塗膜または樹脂の剥離、脱落がないもの

△ : 塗膜の一部が剥離または脱落したもの

× : 塗膜の多くが剥離または脱落したもの

【0056】表3および表4に試験の結果を示す。

【表3】

【0057】  
【表4】

実施例1～15の塗布液の組成および塗膜厚さ、並びに得られた供試片の性能

No.	第1層塗布液			第2層塗布液		膜厚 (μm)		供試片の性能			
	酸化物種類	平均粒径	カップリング剤	平均粒径	結晶性	第1層	第2層	透明性	密着性	光触媒性	耐劣化性
実施例1	シリカ	15 nm	D	70 nm	アナターゼ型	0.7	0.5	○	○	0.61	○
実施例2	アルミナ	10 nm	D	70 nm	↑	1.2	0.5	○	○	0.58	○
実施例3	アルミナ+シリカ	15, 40 nm	D	110 nm	↑	1.0	1.0	○	○	0.62	○
実施例4	シリカ	115 nm	C	110 nm	↑	1.0	1.0	○	○	0.61	○
実施例5	アルミナ	15 nm	C	40 nm	↑	1.2	0.3	○	○	0.55	○
実施例6	シリカ	5 nm	E	70 nm	↑	0.1	0.5	○	○	0.54	○
実施例7	シリカ+ジルコニア	15, 62 nm	E	30 nm	↑	0.7	0.2	○	○	0.51	○
実施例8	シリカ	5 nm	C	70 nm	↑	0.1	0.5	○	○	0.56	○
実施例9	ジルコニア	62 nm	C	25 nm	↑	1.7	0.3	○	○	0.50	○
実施例10	シリカ	40 nm	B	70 nm	↑	0.3	0.5	○	○	0.58	○
実施例11	ジルコニア+イットリア	62, 80 nm	E	40 nm	↑	1.6	1.2	○	○	0.54	○
実施例12	アルミナ	10 nm	D	55 nm	↑	1.2	0.7	○	○	0.50	○
実施例13	シリカ	15 nm	A	110 nm	↑	0.7	1.0	○	○	0.54	○
実施例14	アルミナ	15 nm	B	70 nm	↑	1.5	0.5	○	○	0.58	○
実施例15	マグネシア	100 nm	C	80 nm	↑	1.6	1.5	○	○	0.59	○



比較例1～6の塗布液の組成および塗膜厚さ、並びに得られた供試片の性能

No.	第1層塗布液			第2層塗布液		膜厚 (μm)		供試片の性能			
	酸化物種類	平均粒径	カップリング剤	平均粒径	結晶性	第1層	第2層	透明性	密着性	光触媒性	耐劣化性
比較例1	—	—	—	70 nm	アナターゼ	0.5	1～2	△	×	0.49	×
比較例2	シリカ	15 nm	—	70 nm	↑	0.7	1～2	△	×	0.55	×
比較例3	チタニア	80 nm	C	30 nm	↑	0.5	0.3	○	○	0.48	×
比較例4	ジルコニア	150 nm	E	110 nm	↑	2.0	1.0	×	△	0.57	×
比較例5	シリカ	45 nm	C	<5 nm	無定形	1.2	1.1	○	○	0.07	○
比較例6	アルミナ	10 nm	B	150 nm	アナターゼ	0.3	1.6	×	×	0.59	△

(9)

特開平9-313948

16

【0058】表3からわかるように、本発明の方法によって製造された実施例1～15の、光触媒表面を有する樹脂または樹脂被覆材料は、優れた光触媒性を有し、それと同時に光照射による劣化が殆どなく、長期にわたってその性能と外観を損なうことがなかった。

【0059】一方、表4の比較例1～6に示される本発明範囲外の条件で表面処理された樹脂または樹脂被覆材料では、これらの性能を全て満足したものは得られなかった。

10 【0060】

【発明の効果】本発明の光触媒表面を有する樹脂または樹脂被覆材料は、塗膜の透明性および密着性が良好で、これらの表面が有する装飾性を損なうことがなく、優れた光触媒性を付与することが可能で、且つ長期にわたってこれらの性能が失われることがないという従来得られなかった性能を有するものであり、このような光触媒性を具備した樹脂表面を有する材料は、本発明方法により効率よく製造することができる。

20 【0061】このため本発明の光触媒表面を有する樹脂または樹脂被覆材料は、各種の樹脂製品や樹脂塗装品の抗菌処理、汚れの付着防止や、悪臭成分の分解、大気および水質浄化等の用途に使用することが可能で、その適用範囲は広く産業上の利用価値の高いものである。

30